

Über den Impuls der Schallquanten I

Von GEORG SÜSSMANN

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen
(Z. Naturforsch. 11 a, 1–14 [1956]; eingegangen am 9. August 1955)

Die de Brogliesche Relation für das Phonon wird untersucht. Es stellt sich heraus, daß die Differenz zwischen dem Impuls des Gitters und dem „Pseudoimpuls des Schalls“ ($\sum n \hbar k$) eine ungefähr konstante Größe ist. Ihr Sinus ist streng konstant; es wird auseinandergesetzt, wieso der Arkussinus einer konstanten Observablen sich stetig mit der Zeit ändern kann. Der „Pseudoimpuls“ wird auf die „infinitesimalen Verstellungen“ des Gitters zurückgeführt, wodurch die Ähnlichkeit und der Unterschied zum Impuls (infinitesimale Translationen) verständlich wird. Der Unterschied beider Größen besteht im wesentlichen in einer zyklischen Permutation der Atome.

Den allgemeinen Deformationszustand eines Translationsgitters kann man in der „harmonischen Näherung“ bekanntlich¹ in fortschreitende ebene Wellen zerlegen. Dabei denkt man sich die potentielle Energie in eine Taylor-Reihe nach den Auslenkungen entwickelt und berücksichtigt nur die quadratischen Terme zwischen benachbarten Atomen. Die sich daraus ergebenden harmonischen Wellen können eindeutig charakterisiert werden durch die Angabe ihres „Schwingungstyps“ s und ihres Wellenvektors k . Für k kommen nur gewisse diskrete Werte in Frage, und ihre Anzahl ist gleich der Zahl der Elementarzellen, aus denen das Gitter besteht². Die Zahl der Schwingungstypen s ist gleich der dreifachen Zahl der einer Zelle angehörenden Atome³. Jede dieser Wellen schwingt mit einer festen Frequenz $\omega_k^{(s)}$. Nur für die drei Translationen ist $\omega = 0$; die restlichen Freiheitsgrade mit $\omega \neq 0$ sind die eigentlichen *Schallwellen*. Nach der Quantentheorie ist die ungestörte Schallwellen-Bewegung eines Gitters nur der diskreten Energiewerte $E^{(0)'} = \sum \hbar \omega (n + \frac{1}{2})$ fähig mit (nichtnegativen, ganzen) Quantenzahlen $n_k^{(s)}$; der Strich bedeutet, daß die drei Translationsterme absepariert sind. Der Energiebetrag einer Schallwelle kann also nur um ganze Vielfache des Wertes $\hbar \omega_k^{(s)}$ zu- oder abnehmen. Diese „Einheiten der Wellenerregung“ nennt man *Schallquanten* oder *Phononen*, entsprechend den

Lichtquanten oder Photonen der Elektrodynamik. Im Unterschied zur Energie der Vakuumschwankungen besitzt die Nullpunktsenergie $\sum \frac{1}{2} \hbar \omega$ des Gitters physikalische Realität. Für eine Flüssigkeit gilt im wesentlichen genau dasselbe, nur sind da die mathematischen Zusammenhänge sehr viel schwerer zu übersehen als in einem kristallinen Körper.

Wie groß ist nun der *Impuls* des Schallfeldes? Die feldtheoretische Analogie legt nahe, dem Phonon den Impulsvektor $\hbar k$ zuzuschreiben. Diese in der Literatur oft vertretene Vermutung erhält eine starke Stütze durch die Tatsache, daß in der Leitfähigkeitstheorie die Größe $\vec{\Pi} = \sum \hbar k n$ sich so verhält, wie man es vom Schallimpuls erwartet. Genauer gesagt: sie nimmt beim „akustischen Compton-Effekt“ um denselben Betrag ab, um den der Elektronenimpuls p zunimmt. Das spricht sehr stark dafür, daß die *de Brogliesche Relation auch für Phononen* gilt. Ein anderes, mehr formales Argument liefert die Braggsche Reflexionsbedingung, wenn man sie als Impulserhaltungssatz deutet⁴. Sie besagt nämlich, daß ein Lichtquant oder auch ein Elektron nur dann vom Gitter „reflektiert“ wird, wenn der dabei von ihm aufgenommene Impuls gleich einem h -fachen Vektor des reziproken Gitters ist. Obwohl die entsprechende Schallwelle gar nicht existiert² und ein Phonon bei diesem Prozeß überhaupt nicht aufzutreten braucht⁵, sieht man doch

¹ M. Born u. K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford 1954). Vgl. auch den Artikel von G. Leibfried in der 3. Auflage des Handbuches für Physik (Berlin 1955).

² Die $k/2\pi$ sind zunächst nur bis auf einen Vektor des reziproken Gitters definiert. Wir legen uns aber auf eine bestimmte Zelle des (2π -fachen) reziproken Gitters fest; ihr Mittelpunkt soll bei $k=0$ liegen.

³ Bei den drei „akustischen Wellen, der „longitudinalen“ ($s=1$) und den zwei „transversalen“ ($s=2, 3$), schwingen die Atome überwiegend im gleichen Takt; bei den übrigen,

den „optischen“ Wellen dagegen ($s=4, 5, \dots, 3f$) bleiben die Schwerpunkte der Zellen im wesentlichen in Ruhe. Dieser Unterschied ist um so ausgeprägter, je größer die Wellenlänge $2\pi/k$ ist. Die drei akustischen Wellen unendlicher Wellenlänge ($s=1, 2, 3$ mit $k=0$) stellen die drei Translations-Freiheitsgrade des Gitters dar.

⁴ Den Hinweis darauf verdanke ich einer Diskussion mit Herrn Dr. W. Brenig.

⁵ Das folgt aus dem Energieerhaltungssatz oder auch daraus, daß man sich das Gitter in diesem Zusammenhang auch als starren Körper vorstellen darf.



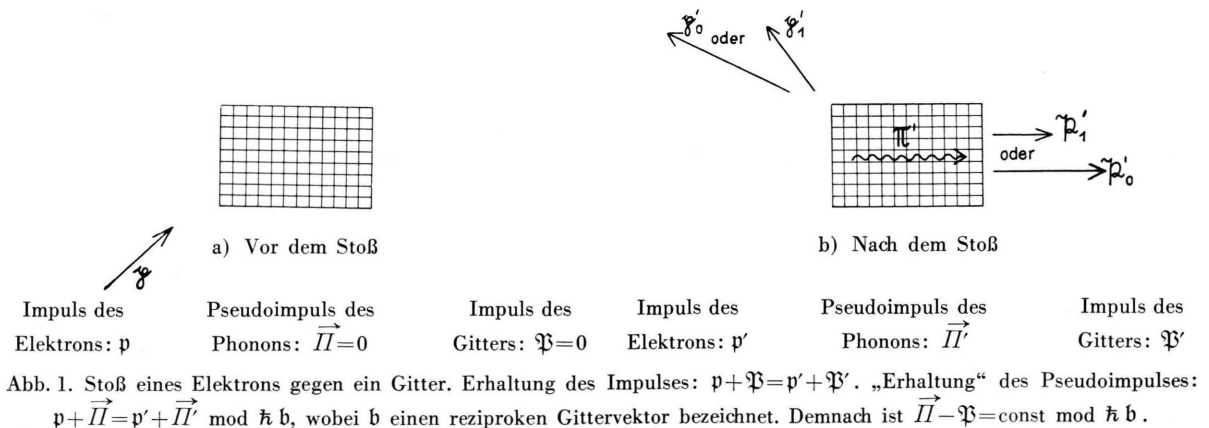
auch an diesem Beispiel, daß ein mit \hbar multiplizierter Wellenvektor des Gitters nicht nur die Dimension, sondern auch die physikalische Bedeutung eines Impulses hat. Ein weiteres gutes Argument ist die Kronigsche Ableitung⁶ der Landauschen Zweiflüssigkeiten-Theorie des superfluiden Heliums, denn sie macht wesentlichen Gebrauch von der Annahme, daß die Phononen der de Broglieschen Relation genügen.

Trotzdem unterliegt es gar keinem Zweifel, daß die Schallwellen keinen Impuls besitzen, denn sie stellen zeitlich periodische, mechanische Bewegungen dar ($\omega \neq 0$), durch die im Mittel keine Materie transportiert werden kann. Nur die Translationsbewegung kann einen von Null verschiedenen Impuls haben, wobei aber umgekehrt $\hbar \mathbf{k} = 0$ ist (ebenso wie $\hbar \omega$). Lediglich für die optischen Schwingungen unendlicher Wellenlänge stimmt $n \hbar \mathbf{k}$ mit dem Impuls überein; beide Größen verschwinden hier nämlich.

Wir suchen nach einer Erklärung für diese Diskrepanz. Ebenso wie der Gitterimpuls $\mathbf{P} = M \dot{\mathbf{R}}$ erfüllt auch der „Pseudoimpuls“ $\vec{\Pi}$ den Erhaltungssatz mit dem Impuls $\mathbf{p} = \mu \dot{\mathbf{r}}$ des Elektrons⁷. Wie ist es zu verstehen, daß zwei kinetisch so verschiedene Größen demselben Erhaltungssatz genügen? Wenn $\vec{\Pi}$ nicht nur in den bisher betrachteten Fällen und nicht nur in Verbindung mit den Leitungselek-

tronen, sondern ganz allgemein den Impulssatz befolgt, so kann es von einem Impuls praktisch nicht unterschieden werden, denn jede direkte Impulsmessung beruht auf dem Erhaltungssatz. Der Impuls eines noch nicht genau bekannten Objektes ist ja definiert durch den (hypothetischen) Impulserhaltungssatz, dem es zusammen mit einem bekannten System genügt⁸. Kann die dynamische Impulsdefinition bei einem mechanischen System zu einem anderen Ergebnis führen als die kinematische?

Diese Fragen werden wir hier an einem einfachen Modell genau untersuchen. Im zweiten Teil der Arbeit sollen die Überlegungen verallgemeinert werden⁹. Wir kommen zu dem Ergebnis, daß die Differenz $\vec{\Pi} - \mathbf{P} \equiv \mathcal{D}$ unter gewissen sehr allgemeinen und noch genauer zu formulierenden Voraussetzungen annähernd konstant ist. Der Geltungsbereich dieser Aussage ist überraschend groß. Die Größe $\vec{\Pi}$ ist also kein Impuls, aber sie *mißt* einen solchen. Das Schallquant *hat* keinen Impuls, aber es ist mit einem Anteil $\hbar \mathbf{k}$ des Gitterimpulses *verknüpft*. Diese dynamische Kopplung ist aber nicht streng, sondern es besteht noch die Möglichkeit zu einem Impulsaustausch des Gitters mit seiner Umwelt von der Art der Laueschen Interferenz, bei der die Phononen nicht mitwirken, vgl. Abb. 1. Sind an den Vorgängen nur lange Wellen (im Vergleich zur Gitterstruktur) beteiligt, so ist die Intensität dieser



⁶ L. D. Landau, J. Phys. U.S.S.R. 5, 71 [1941]; R. Kronig, Physica 19, 535 [1953].

⁷ H. Fröhlich, Adv. Phys. 3, 325 [1954]. Die in dieser Arbeit auftretenden formalen Schwierigkeiten entfallen bei Benutzung der Lagrangeschen Beschreibung des Kontinuums.

⁸ Ein bekanntes Beispiel dafür ist der Impuls des Neutrinos. Genau dasselbe gilt für den Drehimpuls, die Parität und andere Erhaltungsgrößen.

⁹ W. Brenig, Z. Phys. 143, 168 [1955], hat den Gedankengang durch Übertragung in die klassische Kontinuums-theorie vereinfacht. In der klassischen Gittertheorie dagegen verliert er, wie die Diskussion weiter unten zeigen wird, seine Gültigkeit. Die Arbeit von G. Beck (Anais. Acad. Brasil. Ci. 26, 65 [1954]) ist hier leider nicht zugänglich.

„Umklapp-Prozesse“ so schwach, daß sie vernachlässigt werden können. Dann ist der Pseudoimpuls des Schallfeldes bis auf eine Konstante gleich dem Impuls des Gitters. Diese Konstante \mathfrak{D} ist nicht galileiinvariant und läßt sich leicht wegtransformieren. Dies alles gilt für beliebige Wechselwirkungen des Gitters mit Elektronen oder anderen Systemen, jedoch von einer wichtigen Ausnahme abgesehen: Nicht zugelassen sind äußere Felder, die (wie die Schwerkraft) unter Umgehung der Schallwellen unmittelbar am Gitterschwerpunkt angreifen. Solche „äußerlichen“ Kräfte (die sich einer Periodizitätsbedingung des Gitters nicht unterordnen lassen, sondern starke „Randeffekte“ liefern) sind natürlich sehr wohl imstande, die „Konstante“ \mathfrak{D} zeitlich zu verändern.

Der Unterschied zwischen dem \mathfrak{P} und $\vec{\Pi}$ beruht darauf, daß der *Impuls* eine infinitesimale *Translation* (des Gitters) erzeugt, der *Pseudoimpuls* dagegen nur eine *Verstellung* (der Deformation) um eine Gitterkonstante. Bei solch einer „Verstellung“ bleibt der Gitterschwerpunkt ungeändert, während das *Deformationsbild*¹⁰ eine Translation *nachahmt*; von Randeffekten ist dabei abzusehen. In diesem Sinne können wir sagen, daß der Pseudoimpuls des Schalls den Impuls des Gitters „nachzuahmen“ versucht. Dieser Nachahmung sind durch die atomistische Kristallstruktur und die Randeffekte leicht verständliche Genauigkeitsgrenzen gesetzt.

1. Die lineare Kette

Wir betrachten eine aus N gleichen Teilchen der Masse m bestehende lineare Kette mit der Gitter- oder Kettenkonstanten a . Die Zahl N nehmen wir als ungerade an und setzen $N = 2\nu + 1$; es sei $\sqrt{\nu} \gg 1$, d. h. N eine sehr große Zahl. Die Gesamtmasse der Kette ist $M \equiv Nm$ und ihre Länge $A \equiv Na$. In der harmonischen Näherung besteht zwischen benachbarten Atomen eine „Federkraft“, deren Konstante

mit $m\omega^2$ bezeichnet sei. Um die Formeln von unwesentlichen und lästigen Randeffekten freizuhalten, denken wir uns die Kette *periodisch fortgesetzt*; N , M und A bedeuten dann die Teilchenzahl, die Masse und die Länge einer Kettenperiode.

Zur Charakterisierung der Teilchen benutzen wir ihre *Ruhelagen* x als Indizes; $x = 0, \pm a, \pm 2a, \pm 3a, \dots$. Die ursprünglichen Lagevariablen des Systems sind die *Ortskoordinaten* r_x der einzelnen Atome. Oft ist es zweckmäßig, statt dessen die *Verschiebungen*

$$q_x = r_x - x \quad (1)$$

zu benutzen. Durch die Periodizitätsbedingung

$$r_{x+A} = r_x + A \quad (2)$$

bzw. $q_{x+A} = q_x$ reduziert sich die Anzahl der voneinander unabhängigen Lagevariablen auf N . D. h., die Zustandfunktionen $\psi(\dots r_x \dots) \equiv \psi(\dots, r_{-2a}, r_{-a}, r_0, r_a, r_{2a}, \dots)$ sind überhaupt nur dort definiert, wo (2) erfüllt ist; ihr Konfigurationsraum ist also N -dimensional. Summationen über x sind dementsprechend immer nur über eine Periode von N Atomen zu erstrecken:

$$x = -\nu a, \dots, -2a, -a, 0, a, 2a, \dots, \nu a. \quad (3)$$

Eine weitere Periodizitätsbedingung besagt, daß stets

$$\psi(\dots r_x + A \dots) = \psi(\dots r_x \dots) \quad (4)$$

ist. Es werden also alle Raumpunkte, die um ganze Vielfache der „Kettenlänge“ A voneinander entfernt sind, in allen ihren Eigenschaften miteinander identifiziert. Die gleichen Symmetrieforderungen stellen wir an sämtliche Observablen¹¹; an den Hamilton-Operator H insbesondere, um im Schrödinger-Bild die Zeitunabhängigkeit der Periodizitätsbedingungen (2) und (4) zu gewährleisten. Ein einfaches Modell dafür erhält man, wenn man sich die Kette ringförmig geschlossen denkt.

Um die harmonische Bewegung als „nullte“ Näherung zugrunde legen zu können, nehmen wir für

¹⁰ Dabei werden die einzelnen Atome nicht voneinander unterschieden.

¹¹ Zu beachten ist insbesondere, daß die Operatoren rx , qx und R , vgl. (6), aus dem durch (4) abgegrenzten Hilbert-Raum herausführen. Die dazugehörigen Observablen sind also nur mod A definiert.

¹² Diese Ungleichung verletzt formal die Ununterscheidbarkeit der Atome, denn sie beschränkt die Konfiguration auf ein Gebiet, das nicht gegenüber *allen* Vertauschungen \mathcal{P} der Teil-

chen symmetrisch ist, sondern nur gegenüber den zyklischen. Gemeint sind natürlich alle diejenigen (schmalen) Konfigurationsgebiete, die aus (5) durch irgendeine Umnummerierung der Atome hervorgehen. Wir können annehmen, daß die Gebiete durch unendlich hohe Potentiale voneinander isoliert sind, so daß Tunneleffekte nicht vorkommen können. Bei einer Permutation \mathcal{P} geht ψ in $(\pm 1)^{\mathcal{P}} \psi$ über, je nachdem ob die Atome der Bose-Einstein- oder der Fermi-Dirac-Statistik genügen.

das Folgende an, daß

$$|q_{x+a} - q_x| \ll a \quad (5)$$

ist¹² für alle x . Die Verschiebungen q_x selbst brauchen natürlich nicht klein zu sein, denn die durch

$$R = \frac{1}{N} \sum_x r_x \quad (6)$$

definierte *Schwerpunktskoordinate*¹³ kann beliebige Werte annehmen. Nicht einmal die (der Nebenbedingung $\sum s_x = 0$ genügenden) *Auslenkungen* $s_x = q_x - R$ brauchen klein gegen a zu sein, denn die Amplituden der sehr langen Wellen können relativ große Werte annehmen, ohne daß die Harmonizitätsbedingung (5) verletzt wird. Die Anharmonizitäten behandeln wir als kleine Korrekturterme. Die wesentlichen Überlegungen sind jedoch unabhängig von der Konvergenz der Störungsrechnung.

Die zu den r_x oder q_x kanonisch konjugierten Bewegungsvariablen sind die *Atomimpulse*

$$p_x = m \dot{r}_x = -i \hbar \partial / \partial q_x = p_{x+A}.$$

Aus (5) folgen für sie die Ungleichungen

$$|p_{x+a} - p_x| \ll m a \omega.$$

Damit diese nicht bereits durch die Nullpunktsbewegung verletzt werden, müssen wir nach der Unschärferelation $\delta q_x \delta p_{x'} \geq \frac{1}{2} \hbar \delta_{xx'}$ verlangen, daß

$$m a^2 \omega \gg \frac{1}{2} \hbar \quad (7)$$

ist. Der *Impuls der Kette* ist durch

$$P = \sum_x p_x \quad (8)$$

gegeben. Wir denken uns die Translation absepariert und erhalten die Beziehungen

$$P = M \dot{R} = -i \hbar \partial / \partial R.$$

Der gesamte Impuls der dann noch verbleibenden Bewegungen $s_x(t)$ muß verschwinden.

Diese aus kleinen Schwingungen der Atome zusammengesetzte Bewegung der Kette kann man sich bei Abwesenheit von Störungen in harmonische Schallwellen $s_x \sim \cos(kx - \omega_k t + \beta_k)$ zerlegt denken¹⁴. Aus der Periodizität (2) folgt, daß $A/\lambda_k \equiv A k / 2\pi$ eine ganze Zahl sein muß. Wir haben dem-

nach die $N-1$ *Schall-Wellenzahlen*

$$k = \pm \alpha, \pm 2\alpha, \dots, \pm \nu \alpha \quad (9)$$

mit der Abkürzung $\alpha \equiv 2\pi/A$. Die Wellenzahlen $k + 2\pi n a^{-1}$ mit ganzzahligem n stellen nämlich genau dieselben Bewegungen der Atome dar wie die Wellenzahlen k . Die dazugehörige Frequenz ergibt sich durch einfache Rechnung zu

$$\omega_k = 2 \omega \sin \left| \frac{1}{2} a k \right|. \quad (10)$$

Die Wellenamplituden sind neue dynamische Variable. Wie üblich definieren wir die *Amplituden der fortschreitenden Wellen*¹⁵ durch

$$b_k = \frac{1}{\sqrt{2 \hbar N}} \sum_x \left(\sqrt{m \omega_k} q_x + \frac{i}{\sqrt{m \omega_k}} p_x \right) e^{-i k x} \quad (11)$$

$\equiv |b_k| e^{i \beta_k}$. Diese Definition ist auch dann sinnvoll, wenn die Schwingungen und Wellen nicht genau harmonisch sind. Die Faktoren sind so gewählt, daß die Amplituden dadurch dimensionslos und ihre Vertauschungsrelationen auf 1 normiert werden:

$$[b_k, b_{k'}^*] = \delta_{kk'} \quad \text{und} \quad [b_k, b_{k'}] = 0 \quad (12)$$

und damit auch $[b_k^*, b_{k'}^*] = 0$. Hinzu kommen die Translationsvariablen ($k=0$), die wegen $\omega_0=0$ nicht in natürlicher Weise dimensionslos gemacht werden können. Wir benutzen die bereits eingeführten, anschaulichen Variablen $R=R^*$ und $P=P^*$ mit den Vertauschungsrelationen

$$[R, P] = i \hbar \quad \text{und} \quad [R, b_k] = [P, b_k] = 0. \quad (13)$$

Durch die Gesamtheit der Amplituden b_k sind die Auslenkungen s_x eindeutig bestimmt und umgekehrt. Die Umkehrung der durch (6), (8) und (11) definierten Transformation lautet:

$$q_x = R + \sqrt{\frac{\hbar}{2 m N}} \sum_k' \frac{1}{\sqrt{\omega_k}} (b_k e^{i k x} + b_k^* e^{-i k x})$$

und (14)

$$p_x = \frac{1}{N} P + \sqrt{\frac{\hbar m}{2 N}} \sum_k' \frac{\sqrt{\omega_k}}{i} (b_k e^{i k x} - b_k^* e^{-i k x}). \quad (15)$$

Summiert wird immer nur über die in (9) aufgeführten Werte; der Strich soll daran erinnern, daß das Translationsglied ($k=0$) fehlt.

¹³ Gemeint ist natürlich der Schwerpunkt des durch (3) definierten endlichen Kettenabschnittes. Dasselbe gilt für den Impuls der Kette, ihre Energie u.s.w.

¹⁴ Es gibt hier nur einen Schwingungstyp.

¹⁵ Siehe Anmerkung auf Seite 14.

Oft ist es zweckmäßig, diejenige Darstellung zu benutzen, in der der Gesamtimpuls P und die $N-1$ Schallintensitäten $b_k^* b_k$ auf Diagonalform sind. Die Eigenwerte nennen wir $\hbar K$ bzw. n_k und fassen sie kurz durch den Index σ zusammen:

$$\sigma \equiv (K, \dots n_k \dots)$$

bzw.

$$P_\sigma = \hbar K \quad \text{und} \quad (b_k^* b_k)_\sigma = n_k \quad (16)$$

für alle k . Der dazugehörige Eigenzustand φ_σ ist dadurch eindeutig charakterisiert. Die Gesamtheit der Funktionen

$$\varphi_\sigma^*(\dots r_x \dots) \equiv \langle K, \dots n_k \dots | R, \dots s_x \dots \rangle$$

stellt diejenige Matrix dar, die in die neue Darstellung transformiert. Die Schallquantenzahlen n_k sind nichtnegative, ganze Quantenzahlen, während die Schwerpunkts-Wellenzahl K die Werte

$$K = \alpha \kappa \quad (\alpha \equiv 2\pi/A) \quad (17)$$

mit (beliebigen) ganzzahligen κ annehmen kann. Diese „Quantisierung“ des Schwerpunktsimpulses P , die zu dem diskreten Eigenwertspektrum $P_\sigma = \hbar \kappa / A$ führt, ist eine Konsequenz der Periodizitätsbedingung (4) bzw.

$$\psi(R + A, \dots s_x \dots) = \psi(R, \dots s_x \dots).$$

Der Operator b_k^* erzeugt ein Schallquant k , und b_k vernichtet eines. Die dazugehörigen Matrixelemente und den Verlauf der Eigenfunktionen $\varphi_\sigma(\dots r_x \dots)$ werden wir nicht benötigen.

In der neuen Darstellung ist auch die ungestörte Energie¹⁶

$$H^{(0)} = P^2/2M + \sum_k \hbar \omega_k (b_k^* b_k + \frac{1}{2}) \quad (18)$$

auf Diagonalform mit den Eigenwerten

$$E_\sigma^{(0)} = \frac{\hbar^2 K^2}{2M} + \sum_k \hbar \omega_k n_k + \sum_k \frac{1}{2} \hbar \omega_k. \quad (19)$$

Sie setzt sich aus drei Bestandteilen zusammen: der Schwerpunktsenergie $P^2/2M$, der Schallfeld-Energie $\sum' \hbar \omega_k b_k^* b_k$ und der konstanten Nullpunktsenergie $\sum' \frac{1}{2} \hbar \omega_k$. Wir schreiben

$$H^{(0)'} \equiv H^{(0)} - P^2/2M = \sum_k \hbar \omega_k (b_k^* b_k + \frac{1}{2})$$

¹⁶ Dafür gilt das Analogon des zu (5) Gesagten¹²: Der Operator (18) wirkt per definitionem nur in dem durch (5) abgegrenzten Konfigurationsgebiet und ist daher nur gegen zyklische Vertauschungen (P_{na}) invariant. In einem Gebiet, das daraus durch irgendeine andere Permutation \mathcal{P} entsteht, soll $H^{(0)}$ genau entsprechend wirken. Mit (18) ist eigentlich der in dieser Weise „fortgesetzte“ Operator gemeint, der

und entsprechend $E_\sigma^{(0)'}$. Die Quantenzahlen n_k sind wegen (5) nach oben beschränkt, und zwar muß das k -Mittel von $|k| n_k$ folgende Bedingung¹⁷ erfüllen:

$$\hbar \overline{\omega_k n_k} \ll m a^2 \omega^2 \quad (20)$$

bzw., in Impulsgrößen geschrieben,

$$\hbar |k| n_k \ll m a \omega.$$

Dies ist eine Verschärfung unserer Voraussetzung (7); diese geht aus (20) hervor, wenn man die Energie des Schallfeldes $(N \hbar \overline{\omega_k n_k})$ durch die Nullpunktsenergie $(\frac{1}{2} N \hbar \overline{\omega_k})$ ersetzt und beachtet, daß $\overline{\omega_k} \simeq \omega$ ist. Die Bedingung (20) ist vielleicht noch nicht hinreichend, aber sicher notwendig.

Die anharmonischen Korrekturen sowie die Wechselwirkungen der Kette mit ihrer Umwelt werden durch eine Störenergie $H^{(1)}(t)$ beschrieben. Die Gesamtenergie $H = H^{(0)} + H^{(1)} \simeq H^{(0)}$ mit den Matrixelementen

$$H_{\sigma\sigma'} = E_\sigma \delta_{\sigma\sigma'} + H_{\sigma\sigma'}^{(1)}(t)$$

ist nur dann eine Konstante der Bewegung, wenn die Wechselwirkungen nicht explizit von der Zeit abhängen; die Kette braucht aber keineswegs von der Außenwelt isoliert zu sein. Das folgt aus der allgemeinen Bewegungsgleichung im Heisenberg-Bild:

$$dF/dt = \partial F / \partial t + \frac{i}{\hbar} [H, F]. \quad (21)$$

Der Impuls P der Kette ist dagegen nur dann konstant, wenn die Kette isoliert, das betrachtete System also translationsinvariant ist. Da die Atome untereinander gleich sind, muß H invariant sein gegenüber einer beliebigen¹⁶ Permutation der Atome.

Im Mittelpunkt unserer Betrachtung steht der Operator

$$\Pi = \sum_k \hbar k b_k^* b_k, \quad (22)$$

den wir als den Pseudoimpuls des Schallfeldes bezeichnen wollen; Π/\hbar heißt auch⁸ „Wellenzahl-operator“. Die Bedeutung dieser Größe, die in der

unabhängig davon ist, wie man die Teilchen numeriert. Dasselbe gilt natürlich auch für die Gesamtenergie $H^{(0)} + H^{(1)} = H$ und den „Pseudoimpuls“ (22).

¹⁷ Es gilt nämlich

$$\sum' \hbar \omega_k (n_k + \frac{1}{2}) = \sum m \omega^2 (q_x + a - q_x)^2 \ll N m \omega^2 a^2,$$

und nach (10) ist $\omega_k \simeq \omega a |k|$.

Wellendarstellung diagonal ist mit den Eigenwerten

$$H_0 = \sum_k' \hbar k n_k, \quad (23)$$

ist an den Geltungsbereich der harmonischen Näherung nicht gebunden. Bevor wir sie genauer untersuchen und insbesondere mit dem Impuls der Kette (P) vergleichen, sollen für die späteren Diskussionen die verschiedenen Näherungs- und Grenzfälle der Theorie kurz charakterisiert werden.

2. Die Sonderfälle

Die *harmonische Näherung* erhält man durch Vernachlässigung der Störenergie:

$$|H^{(1)}| \ll |H^{(0)}|. \quad (24)$$

Im Limes $H = H^{(0)}$ hat man die Bewegungsgleichungen $\dot{R} = 0$ und $\dot{b}_k + i\omega_k b_k = 0$. Bei dieser „ungestörten Bewegung“ bleiben die Größen P , $b_k^* b_k$, $H^{(0)}$ und Π zeitlich konstant.

In der *Korrespondenz-Näherung* hat man es mit Wahrscheinlichkeitspaketen $\psi(\dots r_x \dots; t)$ zu tun, die lange Zeit hindurch so scharf bleiben, daß sie durch klassische Konfigurationsraum-Bahnen $r_x(t)$ approximiert werden können. Ihre Unschärfen müssen fast immer die Ungleichungen

$$\delta q_x \ll |q_{x \pm a} - q_x|, \quad \delta p_x \ll |p_{x \pm a} - p_x| \quad (25)$$

befriedigen. Die Langlebigkeit der Schärfe brauchen wir hier nicht mehr zu postulieren, denn sie folgt bereits aus dem ungefähr harmonischen Charakter der Atomschwingungen:

$$\delta' q_x \ll \omega \delta q_x \quad \text{und} \quad \delta' p_x \ll \omega \delta p_x.$$

Nicht wesentlich schwächer als (25) ist die einfache Beschränkung auf *hohe Quantenzahlen*:

$$n_k \gg 1 \quad \text{und} \quad |x| \gg N \quad (26)$$

(bzw. $|K| \gg 2\pi/a$). Zwar ähnelt nicht jede Wellenfunktion, die diese Bedingungen erfüllt, einer klassischen Bahn; doch kann jede mit (26) verträgliche Bohrsche Bahn durch eine Wahrscheinlichkeitsamplitude $\psi(t)$ gut wiedergegeben werden. In dieser Näherung ist die obere Schranke (20) besonders zu beachten.

Führt man die Annahme (25) gedanklich ins Extreme durch, so gelangt man zu dem die *klassische Theorie* charakterisierenden Grenzfall

$$\hbar \rightarrow 0. \quad (27)$$

Er ist natürlich nie exakt realisiert, denn das Plancksche Wirkungsquantum ist nun einmal eine von Null verschiedene Konstante. Im Limes $\hbar = 0$ wird gleichzeitig $x = \infty$ und $n_k = \infty$ (für alle k), wobei der Schwerpunktsimpuls $P = \hbar K = \hbar x/A$ und die einzelnen *Schallenergien* $\varepsilon_k = \hbar \omega_k n_k$ endlich bleiben. Das gleiche gilt dann auch von den sog. „*Schallimpulsen*“ $\pi_k = \hbar k n_k$, die eigentlich „Pseudoimpulse“ sind. Alle diese Größen sind im allgemeinen zeitabhängig ebenso wie die Summen

$$\Pi = \sum_k' x_k \quad \text{und} \quad E^{(0)} = P^2/2M + E^{(0)'} \\ \text{mit } E^{(0)'} = \sum_k' \varepsilon_k;$$

die Nullpunktsenergie verschwindet.

Die *elastische Näherung* definieren wir durch die Forderung, daß fast alle vorkommenden Wellenlängen-Änderungen groß gegen die Gitterkonstante sind. Die Störenergie soll also die qualitativen Auswahlregeln

$$|a k \Delta n_k| \ll 2\pi \quad \text{und} \quad |a K| \ll 2\pi \quad (28)$$

(bzw. $|\Delta x| \ll N$) befolgen. D. h. die meisten derjenigen Übergänge $\sigma \rightarrow \sigma'$, deren Matrixelemente $H_{\sigma\sigma'}^{(1)}$ im Vergleich zu $\hbar \omega$ ins Gewicht fallen, sollen in dem durch (28) bezeichneten Bereich liegen. Diese Bedingung ist kaum strenger als die einfache Beschränkung auf *lange Schallwellen*:

$$|a k| \ll 2\pi. \quad (29)$$

Es ist nämlich erlaubt anzunehmen, daß in einem Elementarakt¹⁸ nur wenige Quanten emittiert oder absorbiert werden: $|\Delta n_k| \simeq 1$. Meist wird man sich bei der Wechselwirkung der Kette mit anderen Körpern auf die lineare Näherung in den Auslenkungen s_x begnügen können; vgl. (5). Dann ist (der Dipol-Auswahlregel des harmonischen Oszillators entsprechend) $\Delta n_k = \pm 1$, d. h. es kann immer nur ein Phonon erzeugt oder vernichtet werden. Die Anharmonizitäten verursachen zwar mitunter auch größere n_k -Sprünge, doch geschieht dies relativ so selten, daß man ohne Schwierigkeiten annehmen kann, Δn_k bleibe nahe bei 1. Ähnliches gilt von der anderen Auswahlregel ($|\Delta x| \ll N$). Sie ist praktisch bereits in der ersten enthalten, denn der in einem Elementarakt umgesetzte Impuls überschreitet die Größenordnung des dabei ausgetauschten Pseudoimpulses im allgemeinen nur sehr selten. Es ist in der Regel nicht möglich, der Kette einen größeren Im-

¹⁸ Damit ist ein Schritt der Störungsrechnung gemeint mit $H^{(1)}$ als Störoperator. Im Beispiel der Anmerkung ²⁴

werden in einem Elementarakt N Phononen erzeugt oder vernichtet.

pulsbetrag zu übermitteln, ohne dabei gleichzeitig Schall anzuregen. Die einzige Ausnahme stellen äußere homogene Felder dar, die aber durch die Periodizitätsbedingungen (2) und (4) ausgeschlossen sind. Beide Annahmen (28) bedeuten, ebenso wie (29), daß die Fourier-Zerlegung der Störung $H^{(1)}$ im wesentlichen nur lange Wellen ($\gg a$) enthält. Dies impliziert u. a., daß die Schwerpunktsabhängigkeit des Störpotentials sehr viel schwächer ist als die Abhängigkeit von den Auslenkungen: $a |\partial H^{(1)} / \partial R| \ll |H^{(1)}|$. Die R -Abhängigkeit bringt nämlich wegen der Periodizitätsbedingungen und der Identität der Atome unvermeidlich die Gitterperiode a ins Spiel, so daß man es mit Wellenlängen-Übergängen $|2\pi/\Delta K|$ von der Größenordnung a zu tun bekommt. Im Falle der offenen, nicht periodisch fortgesetzten Kette fallen diese „Fourierschen“ Impulse zwar weg; dafür treten aber komplizierte Randeffekte auf, die sich bei unserem Problem gerade wieder in äußeren homogenen Feldern unangenehm bemerkbar machen. Wir beschränken uns daher in unserer Diskussion des Pseudoimpulses im Falle der elastischen Näherung auf solche Kräfte, die im wesentlichen nur an den langwelligen Deformationen der Kette angreifen. Eine resultierende Gesamtkraft \dot{P} ist damit keineswegs ausgeschlossen; es muß nur dafür gesorgt sein, daß $|\Delta P_\sigma| \ll \hbar/a$ bleibt.

Der zu (28) gehörende Grenzfall

$$a \rightarrow 0 \quad (30)$$

kennzeichnet die *Kontinuumstheorie*. Gleichzeitig mit $a=0$ wird $N=\infty$, $m=0$ und $\omega=\infty$, und zwar so, daß dabei die Kettenlänge $A=aN$, die Kettenmasse $M=mN$, die lineare Dichte $\varrho=m/a=M/A$ und die Schallgeschwindigkeit $c=a\omega$ endliche und von Null verschiedene Werte behalten. Die Gl. (10) geht dabei in die bekannte Relation $\omega_k=c|k|$ über, und es wird $\varepsilon_k=c|\pi_k|$. Aus der Bedingung (7) schließen wir, daß das Kontinuum nur klassisch beschrieben werden kann: (30) impliziert (27). Nach (20) gilt sogar

$$\hbar/a \rightarrow 0, \quad (31)$$

denn die n_k werden unendlich. Darüber hinaus besteht für die Energie und den Pseudoimpuls des

Schalls die Schranke

$$E^{(0)'} \ll Mc^2 \quad (32)$$

bzw. $|II| \ll Mc$. Die Voraussetzung (31) besagt, daß im Kontinuum die Nullpunktsschwingung verschwinden muß, während die Ungleichung (32) denjenigen Bereich bezeichnet, in dem der harmonische Charakter der Schallwelle wenigstens ungefähr gewahrt bleibt. Äußere Felder von der Art der Gravitation schließen wir (der Periodizitätsbedingung wegen) von der Betrachtung aus.

Nach diesen vorbereitenden Bemerkungen kehren wir nun zum allgemeinen Fall zurück und wenden uns der Untersuchung des Schallimpulses zu.

3. Die Verschiebung

Wir gehen davon aus, daß der Impuls

$$P = -i\hbar \partial/\partial R$$

eine infinitesimale Translation der Kette erzeugt. Genauer gesagt: der unitäre Operator $1 + i dP/\hbar$ vergrößert die Schwerpunktskoordinate R um das Element dl und läßt die Wellenamplitude b_k ungeändert. Durch Integration kommt man zu dem unitären Operator

$$\mathcal{T}_l = \exp(i l P/\hbar), \quad (33)$$

der die Kette um ein beliebiges, endliches Stück l verschiebt:

$$\mathcal{T}_l R \mathcal{T}_l^* = R + l, \quad \mathcal{T}_l P \mathcal{T}_l^* = P \quad (34)$$

und

$$\mathcal{T}_l b_k \mathcal{T}_l^* = b_k. \quad (35)$$

Der Beweis dieser Beziehungen ergibt sich am einfachsten aus der im Anhang I abgeleiteten Hausdorffschen Reihe in Verbindung mit den Vertauschungsrelationen (13). Für analytisches $\psi(R)$ ist die damit äquivalente¹⁹ Beziehung

$$\mathcal{T}_l \psi(R, \dots s_x \dots) = \psi(R + l, \dots s_x \dots)$$

identisch mit der Taylorschen Formel. Nach (4) ist $\mathcal{T}_A = 1$, d. h. die Translation um eine Kettenperiode führt stets zum Ausgangszustand zurück²⁰. Translationen \mathcal{T}_{l+nA} mit ganzzahligem n sind demnach untereinander identisch.

werden. Die Umkehrung dieser Aussage ist noch leichter einzusehen.

²⁰ Damit hängt zusammen¹¹, daß die Ableitung der Transformationsformel für R in der σ -Darstellung Schwierigkeiten bereitet.

¹⁹ Aus den Transformationseigenschaften der Ortskoordinaten (r_x oder R) folgt unmittelbar die ihrer Eigenfunktionen, die in der Schrödinger-Darstellung Produkte von Delta-Funktionen sind. Wegen der Linearität der unitären Operatoren kann daraus auf eine beliebige ψ -Funktion geschlossen

4. Die Verstellung

Damit vergleichen wir die Wirkung des Pseudoimpulses Π . Der von ihm infinitesimal erzeugte unitäre Operator

$$U_l = \exp(i l \Pi / \hbar) \quad (36)$$

hat, wie man mit Hilfe der Hausdorffschen Reihe (Anhang I) leicht bestätigt, folgende Transformationseigenschaften:

$$U_l R U_l^* = R, \quad U_l P U_l^* = P, \quad (37)$$

$$\text{und} \quad U_l b_k U_l^* = b_k e^{-i k l} \quad (38)$$

mit dem dazu hermitesch Konjugierten

$$U_l b_k^* U_l^* = b_k^* e^{i k l}.$$

Für ganzzahliges l/a , das wir in diesem Falle mit n bezeichnen wollen, wird diese Transformation besonders einfach und anschaulich:

$$U_{na} q_x U_{na}^* = q_{x-na}, \quad U_{na} p_x U_{na}^* = p_{x-na}. \quad (39)$$

Wir nennen sie dann eine „Verstellung“ der Kette um n Gitterkonstanten. Durch sie erleiden die einzelnen Atome gemäß (5) nur geringe Ortsveränderungen, und nach (37) ist die mittlere Translation sogar gleich Null. Hinsichtlich des *Deformationsbildes* der Kette¹⁰ jedoch wird durch diese kleinen

Für gebrochenes l/a ist die Wirkung des Operators U_l nicht mehr so einfach zu übersehen. Man hat sich die Orts- und Impulsvariablen q_x und p_x in sog. stehende oder laufende Wellen¹⁵ zerlegt zu denken. Die einzelnen Variablen werden also nicht mehr unabhängig voneinander transformiert, wohl aber immer noch die q_x bzw. p_x unter sich. Die explizite Transformationsformel dafür lautet

$$U_l q_x U_l^* = \sum_x \frac{\sin[\pi(x-x'-l)/a]}{N \sin[\pi(x-x'-l)/aN]} q_{x'} \quad (40)$$

und genau so für p_x . Die dadurch hervorgerufenen Orts- und Impulsänderungen sind in jedem Falle klein gegen die Kettenkonstante a bzw. gegen $ma\omega$, und im Mittel verschwinden sie; Abb. 2, a), b), c). Sie reichen aber aus, um das Deformationsbild der Kette wesentlich zu verändern, denn die Ähnlichkeit zwischen Anfangs- und Endbild ist im allgemeinen nur gering, s. Abb. 2b.

Die Verschiebung der Kette um ein beliebiges Stück l kann durch U_l nur dann verhältnismäßig gut nachgeahmt werden, s. Abb. 2c, wenn die Variablen q_x und p_x relativ glatte Funktionen des Parameters x sind, d. h. wenn fast immer $|q_{x+a} - q_x| \ll |q_x|$ bleibt und dasselbe für die Impulse p_x gilt. Das ist gleichbedeutend mit der Beschränkung auf *lange Schall-*

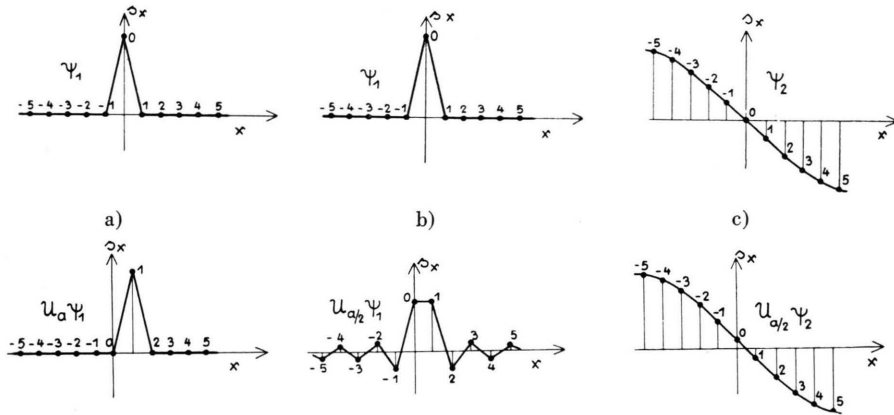


Abb. 2. Die Wirkung des Operators U_l ; a) $l=a$, b) $l=\frac{1}{2}a$, c) $l=\frac{1}{2}a$ und $|ak| \ll 1$. Es ist nur ein kleiner Ausschnitt der Kette gezeigt mit sehr verschiedenen x - und s_x -Maßstäben ($s_x \equiv q_x - R$). Die in den drei Beispielen verwendeten Hilbert-Vektoren $\psi_1(\dots r_x \dots)$ und $\psi_2(\dots r_x \dots)$ sind noch nicht antimetrisierte Produkte von Deltafunktionen. Die Atome sind hier durch ihre Nummern x/a charakterisiert.

Ortsveränderungen (und die entsprechenden Impulsänderungen) eine Translation der ganzen Kette um n Gitterkonstanten vorgetäuscht, s. Abb. 2a. Für $n=N$ (und ganze Vielfache davon) erhält man wegen (2) die Identität: $U_A = 1$. Die Verstellungen U_{na} bilden demnach eine zyklische Gruppe endlicher Ordnung.

wellen. Ist die Bedingung (29) für die meisten der angeregten Wellen erfüllt, so hat das allgemeine U_l wenigstens näherungsweise eine ähnlich anschauliche Bedeutung wie die Verstellung U_{na} sie immer und in aller Strenge hat. Auch solch eine allgemeinere, mehr oder weniger gute Vortäuschung einer Translation werden wir gelegentlich als Verstellung der

Kette (um das Stück l) bezeichnen. In der *Kontinuumstheorie* (30), (31) kann jede Verschiebung \mathcal{T}_l der Kette durch die entsprechende Verstellung \mathcal{U}_l genau nachgeahmt werden.

5. Die Vertauschung

Für die Ortskoordinaten ergibt sich aus (39) und (1) im Falle $n=1$ die Transformationsformel $\mathcal{U}_a r_x \mathcal{U}_a^* = r_{x-a} + a$; ihr entspricht für die Schrödinger-Funktionen die Gleichung¹⁹

$$\mathcal{U}_a \psi(\dots r_x \dots) = \psi(\dots r_{x-a} + a \dots).$$

Daran sieht man besonders deutlich die Ähnlichkeit aber auch den Unterschied zum Operator \mathcal{T}_a , der ja die Transformation $\mathcal{T}_a r_x \mathcal{T}_a^* = r_x + a$ bzw.

$$\mathcal{T}_a \psi(\dots r_x \dots) = \psi(\dots r_x + a \dots)$$

vermittelt. Dieser Unterschied besteht offenbar, s. Abb. 3, in einer (unendlichen) zyklischen Vertauschung der Atome, die wir mit \mathcal{P}_a bezeichnen wollen: $\mathcal{T}_{-a} \mathcal{U}_a = \mathcal{U}_a \mathcal{T}_{-a} = \mathcal{P}_a$. In der Zykelschreibweise ist

$$\mathcal{P}_a = (\dots, \nu a, \dots, a, 0, -a, \dots, -\nu a, \dots), \quad (41)$$

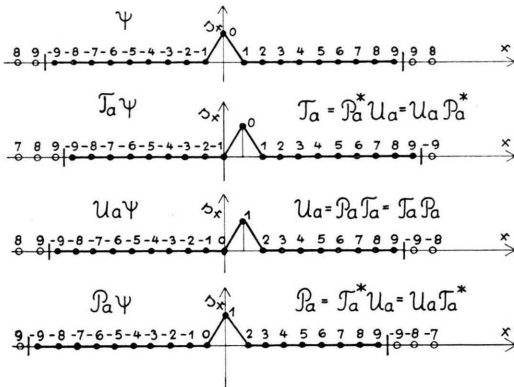


Abb. 3. Vergleich der beiden unitären Operatoren $\mathcal{T}_a = \exp(i a P/\hbar)$ und $\mathcal{U}_a = \exp(i a \Pi/\hbar)$ bei der periodisch fortgesetzten Kette; $\nu=9$, also $N=19$.

¹⁹ Auf Grund der in (3) getroffenen Vereinbarung nimmt dabei der Schwerpunkt¹³ (6) um eine Gitterkonstante ab. Allgemein gilt für den durch (42) definierten unitären Operator: $\mathcal{P}_l R \mathcal{P}_l^* = R - l$ und $\mathcal{P}_l P \mathcal{P}_l^* = P$.

²² Unter der „Gleichheit“ der Atome verstehen wir die Tatsache, daß sich der Hamilton-Operator H nicht ändert, wenn man sie beliebig umnummert: $[H, \mathcal{P}] = 0$. Mit ihrer „Ununterscheidbarkeit“ meinen wir darüber hinaus, daß die Wellenfunktion ψ bis auf Vorzeichen invariant bleibt: $\psi(\dots \mathcal{P} r_x \dots) = (\pm 1)^p \psi(\dots r_x \dots)$ je nachdem, ob die Atome der Bose-Einstein- oder der Fermi-Dirac-Statistik genügen ($\mathcal{P} r_x \equiv r_{\mathcal{P}x}$).

d. h. es handelt sich um die unitäre Transformation $\mathcal{P}_a \psi(\dots r_x \dots) = \psi(\dots r_{x-a} \dots)$ mit²¹

$$\mathcal{P}_a r_x \mathcal{P}_a^* = r_{x-a} \quad \text{und} \quad \mathcal{P}_a p_x \mathcal{P}_a^* = p_{x-a}.$$

Den allgemeinen Fall erhält man durch wiederholte Anwendung dieser Gleichung oder ihrer Reziproken. Man kann

$$\mathcal{U}_l = \mathcal{P}_l \mathcal{T}_l = \mathcal{T}_l \mathcal{P}_l \quad (42)$$

schreiben, wobei die dadurch definierte unitäre Transformation \mathcal{P}_l im Falle $l=na$ eine bestimmte Vertauschung der Atome ist: $\mathcal{P}_{an} = \mathcal{P}_a^n$. Durch N -fache Wiederholung kommt man stets zum Ausgangspunkt zurück: $\mathcal{P}_A = 1$. Für gebrochenes l/a dagegen ist, wie wir gesehen haben, der Operator \mathcal{P}_l bedeutend komplizierter.

Unser Vergleich der durch den Impuls \mathcal{P} erzeugten „Verschiebung“ \mathcal{T}_l der Kette mit der durch den Pseudoimpuls Π erzeugten „Verstellung“ \mathcal{U}_l hat bisher folgendes ergeben: 1. Die Verschiebung ist für beliebige Strecken l wohl definiert; die Verstellung dagegen exakt nur für ganze Vielfache der Gitterkonstanten. 2. Den beiden Transformationen ist gemeinsam, daß das Deformationsbild der Kette durch sie in der gleichen Weise verändert wird; es erfährt eine Translation. 3. Während aber bei der Verschiebung \mathcal{T}_a (z. B.) alle Teilchen der Kette um eine Kettenkonstante nach rechts befördert werden, bleiben sie bei der entsprechenden Verstellung \mathcal{U}_a im Mittel an ihrem Orte und ahmen nur (durch kleine Auslenkungen) ihren linken Nachbar in seiner Auslenkung nach. 4. Eine Verstellung der Kette unterscheidet sich demnach von der ihr entsprechenden Verschiebung um eine bestimmte Vertauschung der Atome.

6. Die Differenz D der beiden Impulsgrößen

Die Relation (42) interessiert uns vor allem deshalb, weil die Permutationen \mathcal{P}_{na} der *physikalischen Gleichberechtigung*²² der Atome wegen mit jedem möglichen Hamilton-Operator²³ der Kette vertausch-

²³ Wegen der in der vorletzten Anmerkung erwähnten Änderung von R durch zyklische Permutation der Atome müssen wir bei Anwesenheit von äußeren Kräften verlangen, daß das dazugehörige Potential bezüglich seiner R -Abhängigkeit die Periode a hat. Das ist eine Konsequenz der Periodizitätsbedingungen (4). Die allgemeine Forderung besagt, daß die durch \mathcal{P}_a hervorgerufene Transformation $b_k \rightarrow b_k e^{-ikl}$ und $R \rightarrow R - a$ den Hamilton-Operator invariant lassen soll. Für solche Kräfte, die verschwinden, falls sämtliche $b_k = 0$ sind, ist dies einfach das übliche Prinzip, nach dem eine bloße Umnummerierung gleicher Teilchen den Hamilton-Operator nicht ändern darf¹⁶.

Fall. Im Gegenteil: das Spektrum der „Phase“ aD/\hbar hat sogar die (nichtprimitive) Periode 2π (es ist äquidistant mit der primitiven Periode $2\pi/N$, und jeder Eigenwert ist unendlichfach entartet). Die Auswahlregel (46) ist die notwendige und hinreichende Bedingung dafür, daß sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Eigenwerte (und damit auch der Erwartungswert) von $\exp(i a D/\hbar)$ nicht ändert (vgl. Abb. 4). Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Eigenwerte und der Erwartungswert des Exponenten dagegen kann sich sehr wohl zeitlich ändern, und zwar stetig. Zu beachten ist, daß der Permutationsoperator $\mathcal{P}_a = \exp(i a D/\hbar)$ in einem allgemeinen Funktionsraum nicht hermitesch ist²⁵, denn seine Eigenwerte ($e^{2\pi i n/N}$) sind im allgemeinen nicht reell.

Oft erweist es sich daher als zweckmäßig, seinen *Real- oder Imaginärteil* oder eine Linearkombination davon zu diskutieren. Wir führen den Operator

$$C(\beta) = \frac{\hbar}{a} \left[\beta + \sin \left(\frac{a}{\hbar} D - \beta \right) \right] \quad (47)$$

ein, wobei der Parameter β eine konstante Zahl ist. Dieses $C(\beta)$ ist stets hermitesch, mit jedem zulässigen $H(t)$ vertauschbar und hat im Falle $|D - (\hbar \beta/a)| \ll \hbar/a$ die Größenordnung von D . Im Unterschied dazu ist es jedoch in aller Strenge zeitlich konstant:

$$dC(\beta)/dt = 0, \quad (48)$$

vgl. (21). Der Erhaltungssatz $\Delta C_\sigma(\beta) = 0$ kann auch aus der Auswahlregel (46) abgelesen werden. Der umgekehrte Schluß von (48) auf (46) kann gleichfalls gezogen werden, nur muß man mindestens zwei verschiedene Phasen β zugrunde legen.

Wegen der *Ununterscheidbarkeit*²² der Teilchen jedoch ist die Vertauschung \mathcal{P}_a nicht nur unitär, sondern auch hermitesch, und zwar speziell die konstante Zahl $+1$ (der Einheitsoperator). Daß das auch im Falle der Fermi-Dirac-Statistik gilt, folgt aus der Tatsache, daß jede zyklische Permutation einer ungeraden Zahl von Atomen *gerade* ist ($N = 2\nu + 1$ mit ganzem ν). Die Bewegungsgleichung (44) kann also folgendermaßen integriert werden:

$$\exp(i a D/\hbar) \quad (49)$$

Aus der Auswahlregel (46) wird dementsprechend eine einfache Aussage über das Spektrum:

$$D_\sigma = n \hbar/a, \quad (50)$$

d. h. nur solche Zustände $\sigma \equiv (K, \dots, n_k, \dots)$ kommen vor, für die der Ausdruck (45) die Gl. (50)

mit ganzzahligem n befriedigt. Diese speziellen Gl. (49), (50) brauchen aber *keineswegs* zu gelten, wenn man es mit verschiedenen Isotopen oder auch nur Isomeren zu tun hat (die Atome müssen *identisch* sein). Die allgemeineren Gl. (44), (46) dagegen bestehen dann zwar nicht mehr exakt, aber doch immer noch in sehr guter Näherung. Wir werden daher von der in (49) oder (50) ausgedrückten Symmetrie der ψ -Funktionen keinen Gebrauch machen, sondern uns auf die allgemeinen Aussagen (44) bzw. (46) beschränken.

7. Die Diskussion der Auswahlregel

Durch die Auswahlregel (46) sind die meisten Übergänge $\sigma \rightarrow \sigma'$ verboten: Bei irgendeiner Änderung ($\hbar \Delta K$) des Impulses P ist der Pseudoimpuls Π nur ganz bestimmter Quantensprünge ($\sum' \hbar k \Delta n_k$) fähig und umgekehrt. Dabei ist im allgemeinen zu erwarten, daß diejenigen Übergänge die größte Intensität haben werden, bei denen P und Π um den *gleichen* Betrag zu- oder abnehmen ($\Delta D_\sigma = 0$). Dann ist die Änderung des Pseudoimpulses ($\Delta \Pi_\sigma$) ein direktes Maß für die Impulsänderung (ΔP_σ) und umgekehrt. Die übrigen erlaubten Übergänge unterscheiden sich davon um eine Art Laue-Interferenz, die als *Umklapp-Prozeß* bezeichnet wird. Dabei ändert sich der Impuls der Kette um einen beliebigen mit \hbar multiplizierten „Vektor des reziproken Gitters“ (d. h. um $\hbar \cdot n a^{-1}$ mit ganzem n), ohne daß Schallquantensprünge Δn_k auftreten. Jeder erlaubte Übergang setzt sich aus einer gleichzeitigen, gleich großen Anregung des wahren und des falschen Impulses und einem Umklapp-Prozeß zusammen:

$$\hbar K - \sum' \hbar k n_k \rightarrow \hbar K - \sum' \hbar k n_k - \Delta n \cdot \hbar a^{-1}.$$

Obwohl $\hbar k + \hbar n a^{-1}$ *genau dieselbe Schallwelle* bezeichnet wie $\hbar k$, hat der reziproke Gittervektor hier doch einen physikalischen Sinn: die Kette darf ihren Impuls um einen entsprechenden Betrag ändern. *Der Impuls der Kette ist ein Maß modulo \hbar/a für den Pseudoimpuls des Schalls und umgekehrt.* Dabei ist zu beachten, daß die Zahl der erlaubten Umklapp-Prozesse durch den Energiesatz stark eingeschränkt ist; das betrifft vor allem die größeren

die von \mathcal{P}_a erzeugte zyklische Gruppe die Ordnung $N > 2$ hat).

²⁵ Darin unterscheidet er sich vom Spiegelungsoperator S (vgl. Anhang II), der stets hermitesch ist, weil die von ihm erzeugte zyklische Gruppe von der Ordnung 2 ist (während

n -Werte. Die Übergänge in der Nähe von $\Delta n = 0$ haben daher in der Regel die größte Wahrscheinlichkeit. Zu beachten ist, daß die sog. Umklapp-Prozesse eine durchaus *stetige* Änderung der Observablen $D(t)$ bewirken.

In der *klassischen Näherung*, (25) oder (26), hat die Auswahlregel (46) trotzdem nur geringe physikalische Bedeutung. Man hat es dann nämlich mit sehr großen Quantenzahlen zu tun, so daß für $II - P$ sehr viele verschiedene Quantensprünge $\Delta n \cdot h/a$ in Frage kommen. In der *klassischen Gittertheorie*, (27) mit $a \neq 0$, wird die Größe $\exp(i a D/\hbar)$ ganz unbestimmt, denn der Exponent wächst über alle Grenzen. Die Dinge liegen hier ähnlich wie bei der Parität (vgl. Anhang II), die bekanntlich kein klassisches Analogon hat.

Dagegen gewinnt in der *Kontinuums-Näherung*, (28) bzw. (29), die Auswahlregel (46) ein besonderes Interesse. Sie stellt dann nämlich mit überwiegender Wahrscheinlichkeit den Erhaltungssatz $\Delta D_\sigma = 0$ dar. Die in (46) zu überspringenden Intervalle h/a sind dann nämlich so groß, daß die Umklapp-Prozesse unwahrscheinlich werden. Es ist also im Mittel²⁶

$$|\Delta n_k| \simeq |\Delta z| \ll 1 \quad (\text{bzw.} \quad |\Delta K| \ll 2\pi/A)$$

und folglich

$$|[H, D]| \simeq |H^{(1)} \overline{\Delta D_\sigma}| \ll |H^{(1)}| h/a$$

oder

$$\left| \frac{dD}{dt} \right| \ll 2\pi \frac{\omega}{N} \frac{|H^{(1)}|}{c}; \quad (51)$$

d. h. II unterscheidet sich von P nur um eine verhältnismäßig langsam veränderliche Größe. *Nimmt in der elastischen Näherung der Pseudoimpuls des Schalls zu oder ab, so kann man fast sicher sein, daß damit auch der Impuls der Kette um denselben Betrag zu- oder abnimmt, und umgekehrt.* Durch jede Messung des Pseudoimpulses, in der nur lange Wellen ins Spiel kommen, wird also indirekt auch der Impuls gemessen. In vielen Fällen wird man annehmen können, daß „zu Beginn“ die Differenz D verschwindet, z. B. wenn vorher alles in Ruhe war. Dann besagt (51), daß längere Zeit hindurch P ungefähr gleich II ist.

In vielen Fällen wird es möglich sein, die konstante Zahl β so zu wählen, daß $|(a/\hbar)D - \beta| \ll 1$ bleibt. Dann kann D in *sehr guter Näherung* durch die konstante Observable (47)

²⁶ Man beachte die an (29) anschließende Diskussion, wonach $|\Delta n_k| \simeq |\Delta z| \simeq 1$ (bzw. $|\Delta K| \simeq \alpha \equiv 2\pi/A$).

approximiert werden:

$$D \approx C(\beta) \quad (52)$$

oder ein wenig genauer:

$$(a/\hbar) |D - C(\beta)| \ll \frac{1}{6} |(a/\hbar)D - \beta|^2 \ll \frac{1}{6} |(a/\hbar)D - \beta| \ll \frac{1}{6} < 1.$$

Die Voraussetzung ist natürlich im allgemeinen nur dann gut erfüllt, wenn man es fast ausschließlich mit den sehr langen Wellen zu tun hat.

Auch in der Ortsdarstellung $\psi(\dots r_x \dots)$ kann man den Übergang von (44) nach (51) einsehen oder wenigstens plausibel machen: In der Anwendung auf lange Wellen ahmt, wie wir gesehen haben, der Operator $\exp(ilII/\hbar)$ für *beliebiges* l die Translation $\exp(ilP/\hbar)$ relativ gut nach, so daß $\exp[i l (II - P)/\hbar]$ mit H ungefähr vertauschbar sein muß. Die Beschränkung auf lange Wellen betrifft nämlich nicht nur die Zustände, sondern²⁶ auch das Störpotential $H^{(1)}$. Infinitesimales l liefert die näherungsweise Vertauschbarkeit der Differenz D mit dem Hamilton-Operator.

In der (klassischen) *Kontinuumsstheorie*, (30) und (31), werden aus den Näherungen exakte Gleichungen. Die Auswahlregel (46) diskutiert man hier am besten in der Form

$$\alpha \sum' k \Delta n_k - \Delta z = \Delta n \cdot N.$$

Sie läßt erkennen, daß nur noch die Übergänge mit $\Delta n = 0$ möglich sind, denn die Größen $\alpha \equiv 2\pi/A$, k , Δn_k und $\Delta z \equiv \Delta K/\alpha$ sind endlich²⁶, während N alle Grenzen übersteigt. Die Differenz D ist demnach eine strenge Erhaltungsgröße:

$$dD/dt = 0. \quad (53)$$

Durch eine einfache Galilei-Transformation kann man also erreichen, daß zu allen Zeiten $II = P$ ist. Dabei ist allerdings wesentlich vorausgesetzt, daß die Kräfte nur auf die Schallwellen wirken. Äußere Felder, die an den Atomen auch bei Abwesenheit von Auslenkungen angreifen, mußten wir ausschließen.

Herrn Dr. Leibfried danke ich für Diskussionen und Ratschläge.

Anhang I

Unter gewissen Konvergenz- und Stetigkeitsvoraussetzungen, die wir nicht diskutieren wollen, gilt für zwei Hilbert-Operatoren A und B die Identität

$$e^A B e^{-A} = e[A] B. \quad (A1)$$

Dabei ist zur Abkürzung $[A] B = [A, B] \equiv AB - BA$ gesetzt sowie

$$[A]^0 = 1, \quad [A]^1 = [A], \quad [A]^2 = [A][A], \dots, \quad [A]^{n+1} = [A][A]^n.$$

Der Beweis ergibt sich aus der Formel

$$[A]^n B = \sum_{v=0}^n (-1)^v \binom{n}{v} A^v B A^{n-v},$$

die sich leicht durch Induktion ableiten läßt. Ist A mit B vertauschbar, so folgt aus (A 1), daß auch e^A mit B vertauschbar ist. Insbesondere ist die Exponentialfunktion eines zeitlich konstanten Operators selbst zeitlich konstant. Daß das für die Umkehrfunktion, den Logarithmus, nicht zu gelten braucht, soll nun gezeigt werden.

Anhang II

Das zugrunde gelegte Modell sei ein Teilchen der Masse m in einer Dimension. Die kanonischen Variablen dieses Systems sind x und $p = m \dot{x} = -i \hbar \partial / \partial x$ mit $[x, p] = i \hbar$. Wir betrachten den unitären Operator

$$S = e^{i \pi N} \quad (\text{A } 2)$$

mit

$$N = \frac{1}{2 \hbar} \left(\alpha x^2 + \frac{p^2}{\alpha} \right) - \frac{1}{2},$$

wobei der Parameter α (von der Dimension $\text{g} \cdot \text{sec}^{-1}$) als positiv vorausgesetzt ist. Die Eigenwerte n des Operators N sind bekanntlich die nichtnegativen ganzen Zahlen²⁷, und die dazugehörigen Eigenfunktionen

$$\varphi_n \sim H e_n(\sqrt{2 \alpha / \hbar} x) \exp(-\alpha x^2 / 2 \hbar)$$

haben die Symmetrieeigenschaft $\varphi_n(-x) = (-1)^n \varphi_n(x)$. Da sie ein vollständiges Orthogonalsystem bilden, ergibt sich daraus, daß der Operator $S = (-1)^N$ am Koordinatennullpunkt spiegelt:

$$S \psi(x) = \psi(-x). \quad (\text{A } 4)$$

Die Gln. (A 2) und (A 3) stellen somit den Paritätsoperator als Funktion der kanonischen Variablen dar²⁸. Die Größe $e^{i \pi N}$ hängt also, im Gegensatz zu N , nur scheinbar von α ab: $\partial S / \partial \alpha = 0$. Aus $S S^* = 1$ und $S^2 = 1$ folgt sofort, daß S hermitesch ist mit den (als „Spiegelungscharaktere“ s) bezeichneten Eigenwerten ± 1 („gerade bzw. ungerade Parität“). Die mit (A 4) äquivalenten Transformationsformeln

$$S x S^* = -x, \quad S p S^* = -p \quad (\text{A } 5)$$

kann man auch unter Benutzung von Anhang I direkt bestätigen²⁹:

$$e^{i \pi [N]} x = x \cos \pi + (p / \alpha) \sin \pi$$

und

$$e^{i \pi [N]} p = p \cos \pi - x \alpha \sin \pi.$$

²⁷ Es ist oft zweckmäßig, den nichthermiteschen Operator $b = (\sqrt{\alpha} x + i p / \sqrt{\alpha}) / \sqrt{2 \hbar}$ einzuführen, denn damit wird $N = b^* b$ mit $[b, b^*] = 1$. Der Operator b^* erzeugt ein „Oszillationsquant“ (der Energie $\hbar \alpha / m$) und b vernichtet eines.

²⁸ G. L ü d e r s, Kopenhagener Vorlesung (CERN/T/G.L-5, März 1953).

²⁹ Bei Benutzung des Operators b wird der Beweis ein wenig einfacher: $S b S^* = e^{i \pi [b b^*]} b = b e^{-i \pi} = -b$ und da-

Allgemein gilt für beliebiges f , daß $S f(x) S^* = f(-x)$ und $S f(p) S^* = f(-p)$ ist. Insbesondere ist die kinetische Energie $p^2 / 2 m$ gegenüber der Spiegelung S invariant.

Wir wollen nun voraussetzen, daß auch die potentielle Energie spiegelsymmetrisch ist: $V(-x, -p) = V(x, p)$. Dann ist der Hamilton-Operator $H = p^2 / 2 m + V(x, p)$ spiegelsymmetrisch ($= S H S^*$) und folglich die Parität S eine Konstante der Bewegung:

$$[H, S] = 0. \quad (\text{A } 6)$$

Man kann nämlich die beiden Operatoren H und S simultan auf Hauptachsen transformieren; die Basisvektoren sind dann stationäre Zustände und haben zugleich eine wohldefinierte („scharfe“) Parität. Daraus folgt, daß die Wahrscheinlichkeiten w_+ und w_- für die Meßergebnisse „gerade“ bzw. „ungerade“ (und damit auch der Erwartungswert $\bar{S} = w_+ - w_-$ des Spiegelungscharakters) in jedem Zustand des Systems zeitlich konstant sind. Im Heisenberg-Bild ist

$$\dot{S} = (i / \hbar) [H, S] = 0.$$

Obwohl demnach $S = e^{i \pi N} = (-1)^N$ zeitlich konstant ist, ist es der Exponent $i \pi N$ bzw. N im allgemeinen keineswegs. Die im wesentlichen einzige Ausnahme ist der Hamilton-Operator $p^2 / 2 m + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$ eines harmonischen Oszillators, wenn $\alpha = m \omega$ gesetzt wird. Wir wollen ihn als den ungestörten Hamilton-Operator des betrachteten Systems ansehen: $H^{(0)} = \hbar \omega (N + \frac{1}{2})$. Es ist also $[H^{(0)}, N] = 0$, aber im allgemeinen $[H, N] \neq 0$ und folglich der Erwartungswert N eine Funktion der Zeit. Wie kann es zugehen, daß sich die Funktion einer zeitlich konstanten Observablen stetig mit der Zeit ändert?

Die Antwort auf diese Frage beruht offenbar auf der Mehrdeutigkeit des Logarithmus. Um dies genauer zu verstehen, betrachten wir die aus der Symmetrie des Hamilton-Operators folgende Auswahlregel

$$n \rightarrow n, n \pm 2, n \pm 4, \dots \quad (\text{A } 7)$$

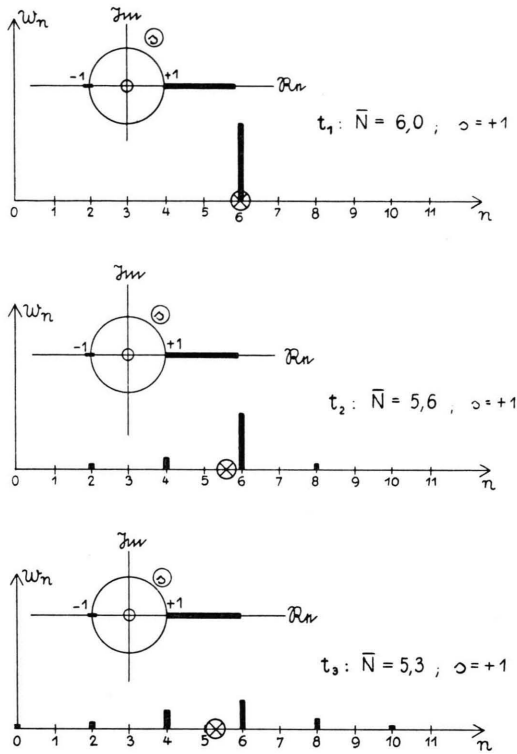
für die Matrix $H_{nn'}$ (d. h. Δn muß eine gerade Zahl sein). Sie ist mit dem Erhaltungssatz (A 6) äquivalent, denn für den Spiegelungscharakter $s = (-1)^n$ gilt genau dann die „identische Auswahlregel“ $s \rightarrow s$ (oder $\Delta s = 0$), wenn (A 7) erfüllt ist. Man sieht nun, wieso sich der Erwartungswert $\bar{N} = \sum n w_n$ mit der Zeit stetig ändern kann, obwohl $\dot{S} = \sum (-1)^n w_n$ sicher konstant bleibt, s. Abb. 5. Die Forderungen, denen die Zeitfunktionen $w_n(t)$ genügen müssen, sind die, daß $w_+ = \sum w_{2n}$ zeitlich konstant und $w_+ + w_- = \sum w_n = 1$ ist.

Solch einen merkwürdigen Unterschied zwischen einer Observablen und ihrem Sinus oder Kosinus kann es in der klassischen Mechanik nicht geben. Daß der Grenzübergang zur klassischen Physik problematisch ist, erkennt man daran,

mit auch $S b^* S^* = -b^*$. Daraus folgen sofort die angegebenen Formeln für

$$x = \sqrt{\hbar / 2 \alpha} (b^* + b) \quad \text{und} \quad p = i \sqrt{\hbar \alpha / 2} (b^* - b).$$

³⁰ Es ist seit langem bekannt, daß den diskreten Symmetrioperationen kein klassischer Erhaltungssatz entspricht; s. E. W i g n e r, Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren (Braunschweig 1931). Trotzdem lassen sie sich alle als Funktionen der kanonischen Variablen q_j und $p_j = -i \hbar \partial / \partial q_j$ schreiben.



daß \hbar nach (A 2) und (A 3) im Nenner eines rein imaginären Exponenten steht. In der klassischen Näherung hat man es mit einem scharfen Wellenpaket zu tun, d. h. die Unschärfen müssen im allgemeinen die Bedingungen

$$\delta x \ll |x| \quad \text{und} \quad \delta p \ll |p|$$

erfüllen. Das kann nur durch sehr große Quantenzahlen n erreicht werden. Es muß sogar gelten:

$$N \gg \delta N \gg 1. \quad (\text{A } 8)$$

Die Observable $N(t)$ wird demnach in der klassischen Näherung *relativ* sehr scharf, *absolut* genommen jedoch sehr unscharf. Dabei müssen sowohl gerade als auch ungerade n -Werte vorkommen, denn andernfalls hätte man zwei zueinander spiegelbildliche Wellenpakete. Die Größen $\sin \pi N$ und $\cos \pi N$ sind demzufolge völlig unbestimmt, d. h. sie können unter keinen Umständen als klassische Observable aufgefaßt werden. Ein „klassisches Wellenpaket“ kann nicht symmetrisch oder antisymmetrisch sein.

Insbesondere korrespondiert die klassische Phasenraumfunktion $-i \exp i \frac{1}{2} (\pi/\hbar) (\alpha x^2 + \alpha^{-1} p^2)$ in bezug auf die Zeitabhängigkeit keineswegs mit unserem Operator S . Sie ist (ebenso wie der Exponent $i \pi N$, aber im Unterschied zu S) eine stetige, im allgemeinen nicht konstante Funktion der Zeit. Dieses scheinbare Versagen des Korrespondenzprinzips beruht auf der durch die Nichtkommutativität eingeführten Mehrdeutigkeit der Zuordnung. Die meisten der mit $S(x, p)$ korrespondierenden quantentheoretischen Operatoren sind vermutlich ebenfalls von der Zeit abhängig, so z. B.

$$S' = -i \exp i \frac{1}{2} (\pi/\hbar) [(\alpha - \beta) x^2 - (\beta^{-1} - \alpha^{-1}) p^2] \cdot \exp i \frac{1}{2} (\pi/\hbar) (\beta x^2 + \beta^{-1} p^2)$$

für $\beta \neq \alpha$ oder

$$S'' = -i \exp i \frac{1}{2} (\pi/\hbar) \alpha x^2 \cdot \exp i \frac{1}{2} (\pi/\hbar) \alpha^{-1} p^2$$

oder auch der Operator S''' , den man daraus durch Vertauschung der beiden Exponentialreihen erhält. Für S' läßt sich der Beweis relativ leicht führen: S' ist unitär, und auf Grund von Anhang I ist $S' x S'^* = -x \cos \gamma + p (\beta^{-1} - \alpha^{-1}) \sin \gamma$ und $S' p S'^* = -p \cos \gamma + x (\alpha - \beta) \sin \gamma$, wobei zur Abkürzung $\gamma = \pi (\alpha - \beta) (\beta^{-1} - \alpha^{-1})$ gesetzt ist. Folglich ist $S' H S'^* - H$ im allgemeinen nicht der Nulloperator, d. h. S' ist im Gegensatz zu S keine Konstante der Bewegung. Ebenso sind vermutlich S', S'' usw. (im Gegensatz zu S) abhängig von der Wahl des Dimensionsfaktors α .

Anmerkung zu Gl. (11) auf Seite 4:

¹⁵ Zu unterscheiden ist zwischen den „stehenden“, den „laufenden“ und den „fortschreitenden“ Wellen. Die Amplituden der laufenden Wellen hängen mit denen der fortschreitenden folgendermaßen zusammen: $Q_k = \sqrt{\hbar/2} \omega_k \cdot (b_k + b_{-k}^*)$ und $P_k = \sqrt{\hbar} \omega_k/2 \cdot i(b_k^* - b_{-k})$. Sie entstehen aus den q_x und p_x durch eine einfache (komplexe) Fourier-Transformation und genügen daher Schwingungsgleichungen zweiter Ordnung. Da sie demzufolge die zwei Freiheiten $e^{+i\omega_k t}$ und $e^{-i\omega_k t}$ haben, stellen sie für jedes k noch zwei in entgegengesetzten Richtungen laufende komplexe Wellen dar. Dem entsprechen die Realitätsbedingungen $Q_{-k} = Q_k^*$ und $P_{-k} = P_k^*$. Im Unterschied dazu genügen die b_k einer Schwingungsgleichung erster Ordnung, stellen nur je eine Welle dar und sind voneinander unabhängig. Diesen Vorteilen steht aber der Nachteil gegenüber, daß die zu ihnen

führende kanonische Transformation keiner einfachen Punkttransformation mehr entspricht, sondern Lage- und Bewegungsvariablen miteinander vermischt. Als neue kanonische Variable kann man hierbei z. B. die mit $\sqrt{2\hbar}$ multiplizierten Real- und Imaginärteile der Q_k für positive k sind die (auch als „Normalkoordinaten“ bezeichneten) reellen Amplituden der stehenden Wellen. Sie sind voneinander unabhängig, genügen aber Differentialgleichungen 2. Ordnung; dasselbe gilt für die entsprechenden (dazu kanonisch konjugierten) Impulskoordinaten. Der Vollständigkeit halber hat man sich überall noch die Translationsvariablen R und P hinzugefügt zu denken, die als Wellen mit $k=0$ aufgefaßt werden können, wobei der Unterschied zwischen stehenden, laufenden und fortschreitenden Wellen verschwindet.